CARBAZOLE DERIVATIVE, LIGHT-EMITTING ELEMENT, AND LIGHT-EMITTING DEVICE

Patent number:

JP2005154421

Publication date:

2005-06-16

Inventor:

NAKAJIMA HARUE; NOMURA

RYOJI; ABE HIROKO; SEO

TETSUSHI

Applicant:

SEMICONDUCTOR ENERGY LAB

Classification:

- international:

C07D209/88; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22; C07D209/00; C09K11/06;

H05B33/14; H05B33/22; (IPC1-7):

C07D209/88; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22

- european:

Application number: JP20040310371 20041026 Priority number(s): JP20040310371 20041026;

JP20030365785 20031027

Report a data error here

Abstract of **JP2005154421**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a carbazole derivative excellent in carrier transport properties and light-emitting properties, scarcely causing crystallization, and capable of giving a film of good quality, and to provide a light-emitting element capable of stably emitting light with high efficiency for a long period, by using the same.

SOLUTION: This carbazole derivative compound expressed by general formula (1) (R<SP>1</SP>is H, a halogen, cyano, a 1-20C alkyl, a 1-20C

2005, JPO&NCIPI

haloalkyl, a 1-20C alkoxyl, a substituted or unsubstituted aryl or a substituted or unsubstituted heterocyclic residue; and R<SP>2</SP>to R<SP>5</SP>are identical to or different from one another, and are each H, a halogen, cyano, a 1-20C alkyl, a 1-20C alkoxyl, a 1-20C acyl, a 1-20C haloalkyl, a 1-20C dialkylamino, a 1-20C diarylamino, a substituted or unsubstituted heterocyclic residue or carbazolyl) is synthesized. COPYRIGHT: (C)

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(12)公開特許公報 (A)

1 2005-154421 A 2005.6.16

(11)特許出願公開番号

特開2005-154421

(P2005-154421A) (43)公開日 平成17年6月16日(2005.6.16)

	•	
(51) Int. C1. 7	FΙ	テーマコード(参考)
C O 7 D 209/88	C 0 7 D 209/88	CSP 3K007
C 0 9 K 11/06	C 0 9 K 11/06	6 4 0 4 C 2 O 4
H 0 5 B 33/14	C 0 9 K 11/06	6 9 0
H O 5 B 33/22	H 0 5 B 33/14	В
	H 0 5 B 33/22	D
		審査請求 未請求 請求項の数7 〇L (全41頁)

		審査請:	求 未請求 請求項の数7 〇L (全41頁)
(21)出顯番号	特願2004-310371(P2004-310371)	(71)出願人	000153878
(22)出願日	平成16年10月26日(2004.10.26)		株式会社半導体エネルギー研究所
(31)優先権主張番号	特願2003-365785(P2003-365785)		神奈川県厚木市長谷398番地
(32)優先日	平成15年10月27日(2003.10.27)	(72)発明者	中島 晴恵
(33)優先権主張国	日本国(JP)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
	·		半導体エネルギー研究所内
		(72)発明者	野村 亮二
			神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
			半導体エネルギー研究所内
		(72)発明者	安部 寛子
			神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
			半導体エネルギー研究所内
		(72)発明者	瀬尾 哲史
			神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
			半導体エネルギー研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】カルバゾール誘導体、発光素子、および発光装置

(57)【要約】 (修正有)

【課題】キャリア輸送性や発光性に優れており、なおかつ結晶化が起こりにくく、膜質の良好なカルパソール誘導体を提供する。またそれを用いることにより、高効率かつ長時間にわたって安定な発光が得られる発光素子を提供する。

【解決手段】 一般式(1)に示されるカルバゾール誘導体化合物を合成する。

$$R^2$$
 R^3
 R^4
 R^5
 R^5
 R^4

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下 記 一 般 式 (1) で 表 さ れ る カ ル バ ゾ ー ル 誘 導 体 。

(化1)

$$R^2$$
 R^5
 R^5
 R^3
 R^4

(式中、R,は、水素、ハロゲン、シアノ基、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 1 ~ 2 0 のハロアルキル基、炭素数 1 ~ 2 0 のアルコキシル基、置換又は無置換のアリール基 20、置換または無置換の複素環残基、R,~R,はそれぞれ同一でも異なっていても良く、水素、ハロゲン、シアノ基、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 1 ~ 2 0 のアルコキシル基、炭素数 1 ~ 2 0 のアシル基、炭素数 1 ~ 2 0 のジアルキル基、炭素数 1 ~ 2 0 のジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 2 0 のジアリールアミノ基、置換または無置換の複素環残基、カルバゾリル基を示す。)

【請求項2】

請求項1に記載のカルバゾール誘導体を有することを特徴とする発光素子。

【請求項3】

請求項1に記載のカルパゾール誘導体を正孔輸送材料として有することを特徴とする発光素子。

【請求項4】

請求項1に記載のカルバソール誘導体を発光体として有することを特徴とする発光素子。

【請求項5】

請求項1に記載のカルパゾール誘導体およびゲスト材料を含む発光層を有することを特徴とする発光素子。

【請求項6】

請求項1に記載のカルバソール誘導体およびホスト材料を含む発光層を有することを特徴とする発光素子。

【請求項7】

請求項2乃至請求項6のいずれか一項に記載の発光素子を有することを特徴とする発光装 40 置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明は、カルパソール誘導体に関する。また、陽極と、陰極と、電界を加えることで発光が得られる有機化合物を含む層(以下、「発光物質を含む層」と記す)と、を有する発光素子に関する。

【背景技術】

[0002]

50

30

有機化合物は無機化合物に比べて、材料系が多様であり、適した分子設計により様々な機能を有する材料を合成できる可能性がある。また、膜等の形成物が柔軟性に富み、さらには高分子化させることにより加工性にも優れるという特長もある。これらの利点から、近年、機能性有機材料を用いたフォトニクスやエレクトロニクスに注目が集まっている。 【0003】

例えば、有機半導体材料を機能性有機材料として用いたフォトエレクトロニクスデバイスの例として、太陽電池や発光素子(有機エレクトロルミネッセント素子ともいう)が挙げられる。これらは有機半導体材料の電気物性(キャリア輸送性)および光物性(光吸収あるいは発光)を活かしたデバイスであり、中でも特に、発光素子はめざましい発展を見せている。

[0004]

発光素子は、一対の電極(陽極と陰極)間に発光物質を含む層を挟んでなり、その発光機構は、両電極間に電圧を印加した際に陽極から注入される正孔(ホール)と、陰極から注入される電子が、発光物質を含む層中の発光中心で再結合して励起状態を形成し、励起状態が基底状態に戻る際にエネルギーを放出して発光するといわれている。なお、励起状態には一重項励起と三重項励起がしられ、発光はどちらの励起状態を経ても可能であると考えられる。

[0005]

発光物質を含む層は、発光性材料からなる発光層のみの単層構造の場合もあるが、発光層だけでなく、複数の機能性材料からなる正孔注入層、正孔輸送層、正孔阻止層、電子輸 20送層、電子注入層などが積層形成される場合もある。なお、発光層においては、ホスト材料にゲスト材料をドーピングすることにより、発光の色調を適宜変えることが可能である。また、ホスト材料とゲスト材料との組み合わせによっては、発光の輝度と寿命を向上させる可能性を有している。

[0006]

発光物質を含む層に用いる材料として、様々な構造、機能を有する多くの材料が用いられているが、例えば、光伝導性に優れたカルバゾール骨格を有する材料(カルバゾール誘導体)が挙げられる。具体的には、CBP(4、4-ジ(N-カルバゾール)ピフェニル)やPVK(ポリビニルカルバゾール)等が知られており、現在も多く使用されている。

[00.07]

低分子系材料であるCBPは、主に蒸着法により成膜され、発光層において、正孔輸送性を有するホスト材料として多く用いられている(例えば、特許文献 1 参照。)。

[0008]

【特許文献1】特開平2001-244077号公報

[0009]

しかしながら、この材料は熱物性値が高い(耐熱性が良い)という特徴を有しているものの、膜を形成した際にアモルファス状態を維持しづらく、結晶化し易いというデメリットを有している。

[0010]

一方、高分子系材料であるPVKは、主に塗布法(スピンコート法を含む)やインクジ 40 エット法等の湿式法により成膜され、CBPと同様に発光層におけるホスト材料として多く用いられている(例えば、特許文献 2 参照。)。

[0011]

【特許文献2】特開2001-257076号公報

[0012]

高分子系材料は、発光層におけるホスト材料として用いた場合に低分子系材料に比べて輝度特性に優れている(最高輝度が数万 c d / m¹)という特徴を有しているものの、成膜方法が限定されてしまう他、耐熱性が悪く、信頼性も低いというデメリットを有している。

[0013]

したがって、カルバゾール骨格を有する低分子系材料、および高分子系材料は、それぞれ 上述したようなデメリットを有しており、発光素子の素子特性をさらに向上させる上では 、これらのデメリットを克服するための材料開発が望まれている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0014]

そこで本発明では、キャリア輸送性や発光性に優れており、なおかつ結晶化が起こりにくく、膜質の良好なカルパソール誘導体を提供することを課題とする。またそれを用いることにより、高効率かつ長時間にわたって安定な発光が得られる発光素子を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

[0015]

[0016]

本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、下記一般式 (1) に示すカルバゾール誘導体が、 キャリア輸送性や発光性に優れており、なおかつ結晶化し難いことを見出した。したがっ て本発明は、下記一般式 (1) で表されるカルバゾール誘導体であることを特徴とする。

[化1]

$$R^2$$
 R^5
 R^5
 R^3
 R^4

(式中、R,は、水素、ハロゲン、シアノ基、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 1 ~ 2 0 のハロアルキル基、炭素数 1 ~ 2 0 のアルコキシル基、置換又は無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基、R,~R。はそれぞれ同一でも異なっていても良く、水素、ハロゲン、シアノ基、炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 1~20 のアルコキシル基、炭素数 1~20 のアシル基、炭素数 1~20 のジアルキルアミノ基、炭素数 1~20 のジアリールアミノ基、置換または無置換の複素環残基、カルバゾリル基を示す。)

[0017]

また上述したカルバソール誘導体を用いることにより、高効率かつ長時間にわたって安 40 定な発光が得られる発光素子を提供することができる。したがって本発明では、上述したカルバソール誘導体を含む発光素子を特徴とする。特に、本発明のカルバソール誘導体は正孔輸送性に優れているため、上述したカルバソール誘導体を正孔輸送材料として含む発光素子が好ましい。

[0018]

また本発明のカルパソール誘導体は発光性を示す特徴を有していることから、本発明のカルパソール誘導体を発光体として用いる発光素子を形成することができる。

[0019]

また本発明のカルパソール誘導体はエネルギーギャップが広いという特徴を有している ことから、ホスト材料として用い、他のゲスト材料と共に発光層を形成することもできる 50 [0020]

上記構成において、本発明のカルバゾール誘導体は、エネルギーギャップの広いホスト材料が要求される燐光物質をゲスト材料として用いる場合には特に好ましい。また、本発明のカルバゾール誘導体は、その発光特性を活かし、ゲスト材料としても用いることができる。

【発明の効果】

[0021]

本発明を実施することにより、キャリア輸送性や発光性に優れており、なおかつ結晶化が起こりにくく、膜質の良好なカルバゾール誘導体を得ることができる。またそれを用い 10 ることにより、高効率かつ長時間にわたって安定な発光が得られる発光素子を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0022]

(実施の形態1)

本発明におけるカルバソール誘導体は、上述した一般式(1)で示される構造を有するものである。 R . は、具体的には、水素、またはフッ素、塩素などのハロゲン元素、またはシアノ基、またはメチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基などのアルキル基、またはトリフルオロメチル基などのハロアルキル基、またはメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシル基、またはフェ 20 ニル基、ナフチル基、アントリル基などのアリール基、またはイミダゾリル基、オキサチオリル基、チアゾリル基などの複素環残基、などが挙げられる。 R . ~ R . はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、具体的には、水素、またはフッ素、塩素などのハロゲン元素、またはシアノ基、またはメチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基などのアルキル基、またはメチル基、エトキシ基、イソプロポキシ基、シクロヘキシルオキシ基などのアルコキシル基、またはアセチル基、アクロイル基、マロニル基、ベンゾイル基、ナフトイル基などのアシル基、またはトリフルオロメチル基などのハロアルキル基、たはジメチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基などのジアルキルアミノ基、またはジフェニルアミノ基やカルバゾリル基などのジアリールアミノ基、またはイミダゾリル基、オキサチオリル基、チアゾリル基などの複素環残基、などが挙げられる30

[0023]

また本発明において形成されるカルパゾール誘導体の具体例としては、一般式(1)におけるR,~R,の構造を適宜変えることにより、例えば、下記構造式(2)~ (76)に示すカルパゾール誘導体を形成することができる。ただし、本発明はこれらに限定されない。

[0024]

【化2】

[化3]

【化4】

[化5]

$$F_3C$$
 N
 CF_3
 F_3C
 CF_3
 (5)

【化6】

【化7】

$$C_2H_5O$$
 OC_2H_5
 OC_2H_5O
 OC_2H_5O

【化8】

【化9】

【化10】

40

【化11】

【化12】

【化13】

$$H_3C$$
, H_3C

【化14】

$$C_2H_5$$
 C_2H_5
 C_2H_5

【化15】

【化 1 6】

【化17】

【化18】

【化19】

[化20]

【化21】

[.化 2 2]

[化23]

$$F_3C$$
 N
 CF_3
 F_3C
 CF_3
 CF_3
 CF_3

【化24】

40

[化25]

$$C_2H_5O$$
 OC_2H_5 OC_2H_5 OC_2H_5 OC_2H_5

[化26]

【化27】

[化28]

【化29】

[化30]

【化31】

【化32】

$$C_2H_5$$
 C_2H_5
 C_2H_5

[化33]

[化34]

【化35】

【化36】

[化37]

[化38]

[化39]

【化40】

【化41】

$$F_3C$$
 N
 CF_3
 $CF_$

[化42]

[化43]

 C_2H_5 C_2H_5

[化44]

【化45】

【化46】

[化47]

[化48]

【化49】

【化50】

$$C_{2}H_{5}$$
 $C_{2}H_{5}$
 $C_{2}H_{5}$

[化51]

【化52】

[化53]

【化54】

$$\begin{array}{c|c}
C_2H_5 & N \\
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$(54)$$

[化55]

【化56】

30

40

[化57]

【化58】

【化59】

[化60]

$$F_3C$$
 N
 CF_3
 F_3C
 CF_3
 CF_3

【化61】

20

40

【化62】

$$C_2H_5O$$
 OC_2H_5 OC_2H_5O OC_2H_5 OC_2H_5O OC_2H_5

【化63】

【化64】

【化65】

【化66】

【化67】

$$O^{2C} \longrightarrow O$$

【化68】

30

[化69]

$$C_{2}H_{5}$$
 $C_{2}H_{5}$
 $C_{2}H_{5}$

【化70】

【化71】

【化72】

[化73]

【化74】

20

40

(26)

【化75】

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 & H_3C \\
N & N & (75)
\end{array}$$

[化76]

$$\bigcirc N \bigcirc N \bigcirc N \bigcirc O$$

$$\bigcirc (7.6)$$

[0025]

本発明のカルバゾール誘導体の合成法としては、種々の反応の適用が可能である。例えば、上記構造 (5 6) で表されるカルバゾール誘導体の合成スキームとしては、下記に示す方法がある。ただし、本発明のカルバゾール誘導体の合成法は、これに限定されることはない。

[0026] [化77]

[0027]

(実施の形態2)

さらに、本発明では、実施の形態 1 に示すカルパゾール誘導体を用いて発光素子を作製することができる。

[0028]

なお、本発明における発光素子の素子構造は、陽極と陰極との間に、発光層を含む有機薄膜層(発光物質を含む層)を有してなるものである。なお、素子構造については、特に制限がなく、目的に応じて適宜選択することができ例えば、陽極と発光層との間または陰極と発光層との間に、発光領域における消光を抑制するための保護層、例えば正孔注入層や正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層等、その他の層を有してもよい。この時、発光層、正孔輸送層、正孔注入層を構成する物質として本発明のカルパゾール誘導体を用いることができる。

[0029]

本発明の発光素子において、発光物質を含む層におけるキャリアの再結合により生じる 50

光は、陽極または陰極の一方、または両方から外部に出射される構成となる。すなわち、陽極から光を出射させる場合には、陽極を透光性の材料で形成し、陰極側から光を出射させる場合には、陰極を透光性の材料で形成する。

[0030]

また発光物質を含む層は、公知の材料を用いて形成することができ、低分子系材料および高分子系材料のいずれを用いることもできる。また、本形態の発光素子において発光物質を含む層は、本発明のカルバゾール誘導体を含んでいる。なお、発光物質を含む層を形成する材料には、有機化合物のみから成るものだけでなく、無機化合物を一部に含む構成のものも含めるものとする。

[0031]

本発明において、カルパゾール誘導体を発光層に用いる場合は、一対の電極間に形成される発光物質を含む層に発光層以外の層を組み合わせて積層形成することにより発光素子を形成することができる。なお、この場合における発光物質を含む層は、発光層の他に正孔注入層、正孔輸送層、正孔阻止層、電子輸送層、または、電子注入層等を必要に応じて組み合わせて積層した構成とすることができる。

[0032]

以下、陽極として機能する第1の電極と、その上に順に形成された正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、正孔阻止層と、さらにその上に形成された陰極として機能する第2の電極とからなり、正孔輸送層を形成するための材料として本発明のカルバゾール誘導体を含む発光素子について説明する。

[0033]

また本発明の発光素子は基板上に支持されていることが好ましく、該基板について特に制限はなく、従来の発光素子に用いられているもの、例えば、ガラス、石英、透明プラスチックなどからなるものを用いることができる。

[0034]

また本発明の発光素子の陽極材料としては、仕事関数の大きい(仕事関数 4 . 0 e V以上)金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。なお、陽極材料の具体例としては、ITO(indium tin oxide)、酸化インジウムに 2 ~ 2 0 % の酸化亜鉛(2 nO)を混合した I 2 〇(indium zinc oxide)の他、金(A u)、白金(P t)、ニッケル(N i)、タングステン 30(W)、クロム(C r)、モリブデン(M o)、鉄(F e)、コパルト(C o)、銅(C u)、パラジウム(P d)、または金属材料の窒化物(T iN)等を用いることができる

[0035]

一方、陰極材料としては、仕事関数が小さい(仕事関数3.8 e V以下)金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。なお、陰極材料の具体例としては、アルカリ金属(例えばLi、Na、K、Csなど)、アルカリ土類金属(例えばMg、Caなど)、金、銀、鉛、アルミニウム、アルミニウム―リチウム合金又はそれらの混合金属、マグネシウム―銀合金又はそれらの混合金属等を用いることができる。また、これら金属と有機層間に電子注入層として、金属酸化物、または金属ハロゲ 40 ン化物を用いてもよい。なお、電子注入層の具体例としては、金属酸化物として、Li,〇、MgO、Al,〇、金属ハロゲン化物として、LiF、MgF、、SrF、等を用いることができる。

[0036]

なお、上述した陽極材料及び陰極材料は、蒸着法、スパッタリング法等により薄膜を形成することにより、それぞれ陽極及び陰極を形成する。膜厚は、10~500nmとするのが好ましい。

[0037]

正孔注入層を形成する正孔注入性材料としては、有機化合物であればポルフィリン系の化合物が有効であり、フタロシアニン(以下、H₁-P_cと示す)、銅フタロシアニン(

20

10

50

20

以下、Cu-Pcと示す)等を用いることができる。また、導電性高分子化合物に化学ド ーピングを施した材料もあり、ポリスチレンスルホン酸(以下、PSSと示す)をドープ したポリエチレンジオキシチオフェン(以下、PEDOTと示す)などを用いることもで きる。

[0038]

正孔輸送層を形成する正孔輸送性材料としては、本発明のカルバゾール誘導体を用いる ことができる。なお、この場合、構造式(2)~(75)で表されるいずれのカルパゾー ル誘導体を用いても構わない。

[0039]

発光層に用いる発光性材料としては、Alq,、Almq,、BeBq,、BAlq、Z n (BOX),、Zn (BTZ),等の金属錯体の他、TBiPyなどの各種蛍光色素が有 効である。なお、これらの物質を単独で用いて発光層を形成してもよいし、または、二以 上組み合わせて発光層を形成してもよい。

[0040]

電子輸送層を形成する電子輸送性材料としては、トリス(8-キノリノラト)アルミニ ウム(以下、Alg,と示す)、トリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム (以下、Almq,と示す)、ピス (10-ヒドロキシベンソ [h] -キノリナト) ベリ リウム(以下、BeBaュと示す)などのキノリン骨格またはベンゾキノリン骨格を有す る金属錯体や、混合配位子錯体であるピス(2-メチル-8-キノリノラト)-(4-ヒ ドロキシ-ピフェニリル)-アルミニウム(以下、BAIaと示す)などが好適である。 また、ピス [2-(2-ヒドロキシフェニル) -ベンゾオキサゾラト] 亜鉛 (以下、 Z n (BOX),と示す)、ビス [2-(2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾチアゾラト] 亜鉛 (以下、 2 n (B T 2),と示す)、トリスー (2 - (2 ' ハイドロキシフェニル) -1-フェニル-1H-ベンズイミダゾレート)アルミニウム(以下、Al(PBI),と 示す)などのオキサゾール系、チアゾール系、ベンズイミダゾール配位子を有する金属錯 体もある。さらに、金属錯体以外にも、2-(4-ピフェニリル)-5-(4-tert - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアソール(以下、PBDと示す)、1, 3 -ビス [5 - (p - t e r t - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イ ル] ベンゼン (以下、O X D - 7 と示す) などのオキサジアゾール誘導体、3 - (4 - t ertープチルフェニル) - 4 - フェニル - 5 - (4 - ピフェニリル) - 1, 2, 4 - ト 30 リアゾール(以下、TA2と示す)、3-(4-tert-プチルフェニル)-4-(4 - エチルフェニル) - 5 - (4 - ピフェニリル) - 1 , 2 , 4 - トリアゾール(以下、 p - E t T A Z と示す)などのトリアゾール誘導体、パソフェナントロリン(以下、 B P h e n と示す)、パソキュプロイン(以下、BCPと示す)などのフェナントロリン誘導体 、 2 , 2 ' , 2 ' ' - (1 , 3 , 5 - ベンゼントリイル) - トリス (1 - フェニル - 1 H - ベンズイミダソール(以下、TPBIと示す)、1,3,5-トリス(4,4',4' (1-フェニル-1H-ベンズイミダゾリル)-ベンゼゾリル)-ベンゼン(以下、 T PBIBBと示す)、N-フェニル-2,4,5,7-テトラキス(1-フェニル-1H - ベンズイミダソール (以下、 P B I C と示す) 等のベンズイミダゾール誘導体を用いる ことができる。

[0041]

また正孔阻止層を形成する正孔阻止性材料としては、上で述べたBAla、OXD-7 、TAZ、p-EtTAZ、BPhen、BCP等を用いることができる。

[0042]

以上に示したように、本発明のカルパソール誘導体を、正孔輸送層を形成するための材 料として用いることができる。

次に、本発明のカルバソール誘導体を発光層を形成するための材料として用いる場合に ついて説明する。

[0044]

本発明のカルバゾール誘導体を発光層のホスト材料、または、ゲスト材料として用いる こともできる。

[0045]

本発明のカルバゾール誘導体を発光層のホスト材料とした場合のゲスト材料としては、キナクリドン、ジエチルキナクリドン(DEQ)、ルブレン、ペリレン、DPT、Co-6、PMDFB、BTX、ABTX、DCM、DCJTの他、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(以下、Ir(ppy)、と示す)、2、3、7、8、12、13、17、18-オクタエチル-21H、23H-ポルフィリン-白金(以下、PtOEPと示す)等の三重項発光材料(燐光材料)を用いることができる。

[0046]

また本発明のカルバゾール誘導体を発光層のゲスト材料とした場合のホスト材料としては、TPD、αーNPD、TCTA、PBD、OXD一7、BCP等を用いることができる。

[0047]

また正孔輸送層を形成する正孔輸送性材料としては、芳香族アミン系(すなわち、ベンゼン環ー窒素の結合を有するもの)の化合物が好適である。広く用いられている材料として、例えば、N、N・-ビス(3-メチルフェニル)-N、N・-ジフェニル-[1,1・-ビフェニル]-4,4・-ジアミン(以下、TPDと示す)の他、その誘導体である4、4・-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]-ビフェニル(以下、α-NPDと示す)や、4、4・・-トリス(N-カルバゾリル)-トリフェニル 20アミン(以下、TCTAと示す)、4、4・・-トリス(N・N・ジフェニル-アミノ)-トリフェニルアミン(以下、TDATAと示す)、4、4・・・トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニル-アミノ]-トリフェニルアミン(以下、MTDATAと示す)などのスターバースト型芳香族アミン化合物、また1、3、6、8一テトラー2-(フェニル)フェニルーピレン(以下、TBiPyと示す)等のピレン誘導体が挙げられる。

[0048]

以上のように、正孔輸送性に優れ、かつ成膜した際に結晶化しにくい等の材料特性を有する本発明のカルバゾール誘導体を用いて発光素子を形成することにより、発光素子の駆動電圧を低下させ、さらに高効率かつ長時間にわたって安定な発光が得られる発光素子を 30作製することができる。

[0049]

(実施の形態3)

本実施の形態においては、ガラス、石英、透明プラスチックなどからなる基板100上に本発明のカルバゾール誘導体を用いた発光素子を作製している。一基板上にこのような発光素子を複数作製することで、パッシブ型の発光装置を作製することができる。また、ガラス、石英、透明プラスチックなどからなる基板以外に、例えば図1に示すように、薄膜トランジスタ(TFT)アレイと接する発光素子を作製してもよい。なお、図1中、10は基板、点線で囲まれた11、12はTFT、14は第1の電極、15は発光物質を含む層15と第200電極16とが積層した部分は発光素子13として機能する。これにより、TFTによって発光素子の駆動を制御するアクティブマトリクス型の発光装置を作製できる。なお、TFTの構造は、特に限定されない。例えば、スタガ型でもよいし、逆スタガ型でもよい。またTFTを構成している半導体層の結晶性についても特に限定されず、結晶質のものでもよいし非晶質のものでもよい。

【実施例1】

[0050]

(合成例1)

本合成例1では、上記構造式(56)で示した本発明のカルバゾール誘導体の合成例を 具体的に例示する。

10

50

[0051]

[0052]

なお、得られたEtC2mP2の分解温度は、熱重量測定-示唆熱分析(TG一DTA) 測定から310℃であることがわかった。真空蒸着法を用いて成膜したところ、均質な膜の形成が可能であった。

[0053]

なお、EtCzmP2の薄膜、および溶液(溶媒:メタノール)について蛍光スペクトルの測定を行ったところ、薄膜の場合には、励起波長(312 n m)に対して、435 n mに最大ピークを、溶液の場合には、励起波長(290 n m)に対して、400 n mに最大ピークを有する蛍光スペクトルが得られた(図2)。また、EtCzmP2の薄膜、および溶液(溶媒:メタノール)について紫外・可視領域吸収スペクトルの測定を行ったところ、薄膜の場合には、312 n m に、溶液の場合には、303 n m に最大吸収波長が得られた(図3)。

[0054]

さらに、光電子分光装置 AC-2 (理研計器社製)を用いて測定した HOMO 準位の値は、-5 . 18eV であった。また。吸収スペクトル(図3)の吸収端をエネルギーギャ 30 ップとして、その値を HOMO 準位の値に加算することにより見積もった LUMO 準位の値は、-1 . 71eV であった。

[0055]

(合成例2)

本合成例2では、上記構造式(75)で示した本発明のカルバゾール誘導体の合成例を 具体的に例示する。

[0056]

本合成例 2 では、原材料 N - フェニル- 3 , 6 - ジブロモカルバゾール 1 2 . 0 3 g(3 0 m m o 1)を用いて、上記合成例 1 と同様な方法にて本発明のカルバゾール誘導体である 3 , 6 - ビス [N - (3 - メチルフェニル) - N - フェニルアミノ] - 9 - フェニル 40 カルバゾール(上記構造式(7 5);以下、PhCzmP2と記す)が得られた。得られた PhCzmP2を高温度設定 2 9 0 $\mathbb C$ 、低温度 9 0 $\mathbb C$ にて昇華精製を行った。昇華精製後の収率は約 1 0 %であった。得られた PhCzmP2の - H NMRのスペクトルを図4に、図 4 の点線(A)で囲まれた領域の拡大図を図 5 に示す。得られた PhCzmP2の - H NMRのデータは以下のとおりである。

'H NMR (300 MHz, DMSO-d); $\delta = 3$. 31 (s, 6H), 6.74 (s, 2H), 6.75 (d, j = 6.0, 4H), 6.85-6.91 (m, 6H), 7.08 (t, j = 7.8, 2H), 7.15-7.20 (m, 6H), 7.33 (d, j = 8.7, 2H), 7.51 (t, j = 7.2, 1H), 7.58-7.68 (m, 4H), 7.91 (s, 2H)

50

[0057]

なお、得られた Ph C z m P 2 の分解温度は、 2 3 0 ℃であることがわかった。真空蒸着法を用いて成膜したところ、均質な膜の形成が可能であった。

[0058]

なお、PhCzmP2の薄膜、および溶液(溶媒:メタノール)について蛍光スペクトルの測定を行ったところ、薄膜の場合には、励起波長(308nm)に対して、430nmに最大ピークを、溶液の場合には、励起波長(320nm)に対して、439nmに最大ピークを有する蛍光スペクトルが得られた(図6)。また、PhCzmP2の薄膜、について紫外・可視領域吸収スペクトルの測定を行ったところ、308nmに最大吸収波長が得られた(図7)。

[0059]

さらに、上記合成例 1 と同様な方法にて測定した H O M O 準位の値は、 — 5 . 4 0 e V であり、 L U M O 準位の値は、 — 2 . 3 9 e V であった。

[0060]

(合成例3)

本合成例3では、上記構造式 (76) で示した本発明のカルパゾール誘導体の合成例を 具体的に例示する。

[0061]

'H NMR (300MHz, DMSO-d); $\delta = 6$. 88-6. 95 (m, 12H), 7. 17-7. 23 (m, 10H), 7. 35 (d, j = 4. 5, 6H), 7. 56-7. 69 (m, 5H), 7. 97 (s, 2H)

' 'C NMR (75 MHz, DMSO-d); $\delta = 1$ 1 1. 1, 1 1 9. 4, 1 2 1. 6, 1 2 2. 0, 1 2 3. 6, 1 2 6. 4, 1 2 6. 8, 1 2 7. 8, 1 2 9. 3, 1 3 0. 2, 1 3 6. 7, 1 3 8. 2, 1 3 9. 9, 1 4 8. 0

[0062]

なお、得られた P h C z P 2 の分解温度は、 T G − D T A 測定により 3 6 5 ℃であることがわかった。 真空蒸着法を用いて成膜したところ、均質な膜の形成が可能であった。

[0063]

なお、PhCzP2の薄膜、および溶液(溶媒:ジクロロメタン)について蛍光スペクトルの測定を行ったところ、薄膜の場合には、励起波長(313nm)に対して、429nmに最大ピークを、溶液の場合には、励起波長(315nm)に対して、435nmに 40最大ピークを有する蛍光スペクトルが得られた(図11)。また、PhCzP2の薄膜、ジクロロメタン溶液について紫外・可視領域吸収スペクトルの測定を行ったところ、薄膜の場合313nm、溶液の場合305nmに最大吸収波長が得られた(図12)。

[0064]

さらに、上記合成例 1 と同様な方法にて測定した H O M O 準位の値は、 — 5 . 3 1 e V であり、 L U M O 準位の値は、 — 2 . 5 7 e V であった。

【実施例2】

[0065]

本実施例では、本発明のカルバソール誘導体を、発光物質を含む層の一部に用いて発光 素子を作製する場合であって、具体的には、本発明のカルパソール誘導体を正孔輸送材料 50

20

2005-154421 A 2005.6.16

として用いる場合の素子構造について図13を用いて説明する。

[0066]

まず、基板100上に発光素子の第1の電極101が形成される。なお、本実施例では、第1の電極101は陽極として機能する。材料として透明導電膜であるITOを用い、スパッタリング法により110nmの膜厚で形成する。

[0067]

次に、第1の電極(陽極)101上に発光物質を含む層102が形成される。なお、本実施例における発光物質を含む層102は、正孔注入層111、正孔輸送層112、発光層113、電子輸送層114、電子注入層115からなる積層構造を有している。

[0068]

第1の電極101が形成された基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに第1の電極101が形成された面を下方にして固定し、真空蒸着装置の内部に備えられた蒸着源に銅フタロシアニン(以下、Cu-Pcと示す)を入れ、抵抗加熱法を用いた蒸着法により20nmの膜厚で正孔注入層111を形成する。なお、正孔注入層111を形成する材料としては、公知の正孔注入性材料を用いることができる。

[0069]

次に、正孔輸送層112を形成する。本実施例では、正孔輸送層112を形成する材料に本発明のカルパゾール誘導体として、EtCzmPh2を用いて蒸着法により、40nmの膜厚で形成する。

[0070]

次に、発光層113を形成する。なお、発光層113において正孔と電子が再結合し、発光を生じる。発光層113を形成する材料としては、公知の発光材料を用いることができるが、本実施例では、TBiPyを蒸着法により、30nmの膜厚で形成する。

[0071]

次に、電子輸送層114を形成する。電子輸送層114を形成する材料としては、公知の電子輸送性材料を用いることができるが、本実施例では、Alq,を用いて蒸着法により、20nmの膜厚で形成する。

[0072]

次に、電子注入層 1 1 5 を形成する。電子注入層 1 1 5 を形成する材料としては、公知の電子注入性材料を用いることができるが、本実施例では、弗化カルシウム(以下、C a 30 F,と示す)を用いて蒸着法により、2 n m の膜厚で形成する。

[0073]

このようにして、正孔注入層 1 1 1 、正孔輸送層 1 1 2 、発光層 1 1 3 、電子輸送層 1 1 4 、および電子注入層 1 1 5 を積層して形成される発光物質を含む層 1 0 2 を形成した後、陰極として機能する第 2 の電極 1 0 3 をスパッタリング法または蒸着法により形成する。なお、本実施例では、発光物質を含む層 1 0 2 上にアルミニウム(1 5 0 n m)を蒸着法により形成することにより第 2 の電極 1 0 3 を得る。

[0074]

以上により、本発明のカルバゾール誘導体を用いた発光素子が作製される。

[0075]

また、作製された発光素子に電圧を印加すると、該発光素子において、電圧 5 V以上で 青色発光が観測され、印加電圧 1 0 Vにおいて発光輝度 9 4 9 c d / m¹の青色発光(E L発光の C I E 色座標: x = 0 . 1 7 0 、 y = 0 . 1 8 4)が観測された。その時の発光

効率は、1.49cd/Aであった。

【実施例3】

[0076]

本実施例では、正孔輸送材料として本発明のカルバゾール誘導体を用いる場合について、図14を用いて説明する。本実施例では、基板200、第1の電極201、第2の電極203、正孔注入層211、発光層213、電子輸送層214、電子注入層215の構成については、実施例2と同様であるので説明は省略する。

50

40

[0077]

図14に示すように、第1の電極201上に形成される発光物質を含む届202のうち、正孔注入層211と接して形成される正孔輸送層212は、本発明のカルバゾール誘導体であるPhCzmP2を用いて蒸着法により、40nmの膜厚で形成する。

[0078]

このようにして、正孔注入層 2 1 1、正孔輸送層 2 1 2、発光層 2 1 3、電子輸送層 2 1 4、および電子注入層 2 1 5 を積層して形成される発光物質を含む層 2 0 2 上に第 2 の電極 2 0 3 を形成することにより、本発明のカルパゾール誘導体を用いた発光素子を作製できる。

[0079]

10

以上により、本発明のカルバゾール誘導体を用いた発光素子が作製される。

[0800]

また、作製した発光素子に電圧を印加すると、該発光素子においては、電圧 4.6 V以上で青色発光が観測され、印加電圧 1 0 Vにおいて発光輝度 2 1 0 5 c d / m¹の青色発光 (E L 発光の C I E 色座標: x = 0 . 1 9 7、y = 0 . 2 3 9) が観測された。その時の発光効率は、1.8 7 c d / A であった。

[0081]

本発明のカルバゾール誘導体は、正孔輸送性を有することから、上述の実施例2および実施例3で示したように発光物質を含む層の正孔輸送層に用いることができる。また、本発明のカルバゾール誘導体は、成膜した際に結晶化しにくいことから、発光素子の長寿命 20化を図ることができる。

【実施例4】

[0082]

本実施例では、画素部に本発明の発光素子を有する発光装置について図15を用いて説明する。なお、図15(A)は、発光装置を示す上面図、図15(B)は図15(A)をA-A^{*}で切断した断面図である。点線で示された601は駆動回路部(ソース側駆動回路)、602は画素部、603は駆動回路部(ゲート側駆動回路)である。また、604は封止基板、605はシール材であり、シール材605で囲まれた内側は、空間607になっている。

[0083]

30

40

なお、608はソース側駆動回路部601及びゲート側駆動回路部603に入力される信号を伝送するための引き回し配線608であり、外部入力端子となるFPC(フレキシブルプリントサーキット)609からビデオ信号、クロック信号、スタート信号、リセット信号等を受け取る。なお、このFPCにはプリント配線基盤(PWB)が取り付けられていても良い。本明細書における発光装置には、発光装置本体だけでなく、それにFPCもしくはPWBが取り付けられた状態をも含むものとする。

[0084]

次に、断面構造について図15(B)を用いて説明する。素子基板610上には駆動回路部及び画素部が形成されているが、ここでは、駆動回路部であるソース側駆動回路部601と、画素部602が示されている。

[0085]

なお、ソース側駆動回路部601はn チャネル型TFT623とp チャネル型TFT624とを組み合わせたCMOS回路が形成される。また、駆動回路を形成するTFTは、公知のCMOS回路、PMOS回路もしくはNMOS回路で形成しても良い。また、本実施例では、基板上に駆動回路を形成したドライバーー体型を示すが、必ずしもその必要はなく、基板上ではなく外部に形成することもできる。

[0086]

また、画素部602はスイッチング用TFT611と、電流制御用TFT612とそのドレインに電気的に接続された第1の電極613とを含む複数の画素により形成される。なお、第1の電極613の端部を覆って絶縁物614が形成されている。ここでは、ポジ 50

型の感光性アクリル樹脂膜を用いることにより形成する。

[0087]

また、成膜性を良好なものとするため、絶縁物 6 1 4 の上端部または下端部に曲率を有する曲面が形成されるようにする。例えば、絶縁物 6 1 4 の材料としてポジ型の感光性アクリルを用いた場合、絶縁物 6 1 4 の上端部のみに曲率半径 (0 . 2 μ m ~ 3 μ m) を有する曲面を持たせることが好ましい。また、絶縁物 6 1 4 として、感光性の光によってエッチャントに不溶解性となるネガ型、或いは光によってエッチャントに溶解性となるポジ型のいずれも使用することができる。

[0088]

第1の電極613上には、発光物質を含む層である電界発光層616、および第2の電 10極617がそれぞれ形成されている。ここで、陽極として機能する第1の電極613に用いる材料としては、仕事関数の大きい材料を用いることが望ましい。例えば、ITO(インジウムスズ酸化物)膜、インジウム亜鉛酸化物(IZO)膜、窒化チタン膜、クロム膜、タングステン膜、Zn膜、Pt膜などの単層膜の他、窒化チタンとアルミニウムを主成分とする膜との積層、窒化チタン膜とアルミニウムを主成分とする膜と窒化チタン膜との3層構造等を用いることができる。なお、積層構造とすると、配線としての抵抗も低く、良好なオーミックコンタクトがとれ、さらに陽極として機能させることができる。

[0089]

また、電界発光層616は、蒸着マスクを用いた蒸着法、またはインクジェット法によって形成される。電界発光層616には、本発明のカルバゾール誘導体が含まれる。また 20、これらのカルバゾール誘導体に組み合わせて用いる材料としては、低分子系材料、中分子材料(オリゴマー、デンドリマーを含む)、または高分子系材料であっても良い。また、発光物質を含む層に用いる材料としては、通常、有機化合物を単層もしくは積層で用いる場合が多いが、本発明においては、有機化合物からなる膜の一部に無機化合物を用いる構成も含めることとする。

[0090]

さらに、電界発光層616上に形成される第2の電極(陰極)617に用いる材料としては、仕事関数の小さい材料(Al、Ag、Li、Ca、またはこれらの合金MgAg、MgIn、AILi、CaF、またはCaN)を用いればよい。なお、電界発光層616で生じた光が第2の電極617を透過させる場合には、第2の電極(陰極)617とし 30て、膜厚を薄くした金属薄膜と、透明導電膜(ITO(酸化インジウム酸化スズ合金)、酸化インジウム酸化亜鉛合金(In,O,一ZnO)、酸化亜鉛(ZnO)等)との積層を用いるのが良い。

[0091]

さらにシール材 6 0 5 で封止基板 6 0 4 を素子基板 6 1 0 と貼り合わせることにより、素子基板 6 1 0、封止基板 6 0 4、およびシール材 6 0 5 で囲まれた空間 6 0 7 に電界発光素子 6 1 8 が備えられた構造になっている。なお、空間 6 0 7 には、不活性気体(窒素やアルゴン等)が充填される場合の他、シール材 6 0 5 で充填される構成も含むものとする。

[0092]

なお、シール材605にはエポキシ系樹脂を用いるのが好ましい。また、これらの材料はできるだけ水分や酸素を透過しない材料であることが望ましい。また、封止基板604に用いる材料としてガラス基板や石英基板の他、FRP(Fiberglass-Reinforced Plastics)、PVF(ポリピニルフロライド)、マイラー、ポリエステルまたはアクリル等からなるプラスチック基板を用いることができる。

以上のようにして、本発明の発光素子を有する発光装置を得ることができる。

[0094]

[0093]

なお、本実施例に示す発光装置は、実施例1~実施例3に示した発光素子の構成を自由に組み合わせて実施することが可能である。

50

40

【実施例5】

[0095]

本実施例では、本発明で発光素子を有する発光装置を用いて完成させた様々な電気器具について説明する。

[0096]

本発明を用いて形成される発光装置を実装した電気器具として、ビデオカメラ、デジタルカメラ、ゴーグル型ディスプレイ(ヘッドマウントディスプレイ)、ナビゲーションシステム、音響再生装置(カーオーディオ、オーディオコンポ等)、ノート型パーソナルコンピュータ、ゲーム機器、携帯情報端末(モバイルコンピュータ、携帯電話、携帯型ゲーム機または電子書籍等)、記録媒体を備えた画像再生装置(具体的にはデジタルビデオディスク(DVD)等の記録媒体を再生し、その画像を表示しうる表示装置を備えた装置)などが挙げられる。図16にこれらの電子機器のうち一部のものについて例示し、説明する。

[0097]

図16(A)は表示装置であり、筐体2001、支持台2002、表示部2003、スピーカー部2004、ビデオ入力端子2005等を含む。本発明を用いて形成される発光装置をその表示部2003に用いることにより作製される。なお、表示装置は、パーソナルコンピュータ用、TV放送受信用、広告表示用などの全ての情報表示用装置が含まれる

[0098]

ここで、図16(B)は携帯電話であり、本体2701、筐体2702、表示部2703、音声入力部2704、音声出力部2705、操作キー2706、外部接続ポート2707、アンテナ2708等を含む。本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部2703に用いることにより作製される。

[0099]

以上の様に、本発明の発光素子を有する発光装置の適用範囲は極めて広く、また発光装置に用いる発光素子は、本発明のカルバゾール誘導体を用いて形成されるため、駆動電圧が低く、長寿命であるという特徴を有している。従って、この発光装置をあらゆる分野の電気器具に適用することにより、低消費電力化、長寿命化(つまり長期間良好な表示画像を得ることができる)を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

[0100]

【図1】発光装置について説明する図。

【図2】カルバゾール誘導体の蛍光スペクトルを示す図。

- 【図3】カルバソール誘導体の紫外・可視領域吸収スペクトルを示す図。
- 【図4】カルバソール誘導体の'H NMRスペクトルを示す図。
- 【図5】カルパゾール誘導体の'H_NMRスペクトルの拡大図。
- 【図6】カルパソール誘導体の蛍光スペクトルを示す図。
- 【図7】カルパゾール誘導体の紫外・可視領域吸収スペクトルを示す図。
- 【図8】カルパソール誘導体の'H NMRスペクトルを示す図。
- 【図9】カルバゾール誘導体の''C NMRスペクトルを示す図。
- 【図10】カルバゾール誘導体の''C NMRスペクトルの拡大図。
- 【図11】カルパゾール誘導体の蛍光スペクトルを示す図。
- 【図12】カルパソール誘導体の紫外・可視領域吸収スペクトルを示す図。
- 【図13】本発明の発光素子の素子構造を説明する図。
- 【図14】本発明の発光素子の素子構造を説明する図。
- 【図15】発光装置について説明する図。
- 【図16】電気器具について説明する図。

【符号の説明】

[0101]

20

30

40

```
1 0
     基 板
1 1
     TFT
1 2
     TFT
1 3
     発光素子
     第1の電極
1 4
1 5
    発光物質を含む層
    第2の電極
1 6
    配線
1 7
1 0 0
      基 板
1 0 1
      第1の電極
1 0 2
      発光物質を含む層
1 0 3
      第2の電極
1 1 1
      正孔注入層
1 1 2
      正孔輸送層
1 1 3
      発光層
      電子輸送層
1 1 4
      電子注入層
1 1 5
2 0 0
      基 板
2 0 1
      第1の電極
2 0 2
      発光物質を含む層
2 0 3
      第2の電極
2 1 1
      正孔注入層
2 1 2
      正孔輸送層
2 1 3
      発光層
2 1 4
      電子輸送層
2 1 5
      電子注入層
6 0 1
      駆動回路部
6 0 2
      画素部
6 0 3
      駆動回路部
6 0 4
      封止基板
6 0 5
      シール材
6 0 7
      空間
6 0 8
      引き回し配線
      FPC
6 0 9
6 1 0
      素子基板
6 1 1
      スイッチング用TFT
      電流制御用TFT
6 1 2
6 1 3
      第1の電極
6 1 4
      絶縁物
      電界発光層
6 1 6
6 1 7
      第2の電極
6 1 8
      電界発光素子
6 2 3
      nチャネル型TFT
6 2 4
      pチャネル型TFT
2 0 0 1
       筐 体
2 0 0 2
       支持台
2 0 0 3
       表示部
2 0 0 4
       スピーカー部
2 0 0 5
       ビデオ入力端子
```

2 7 0 1

本 体

```
10
20
30
40
50
```

2702 筐体

7,

2 7 0 3 表示部

2704 音声入力部

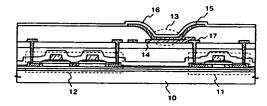
2 7 0 5 音声出力部

2706 操作キー

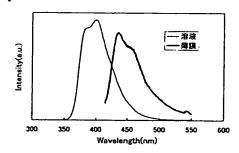
2707 外部接続ポート

2708 アンテナ

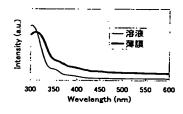




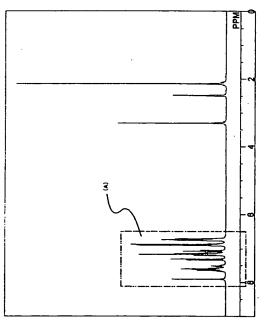
【図2】



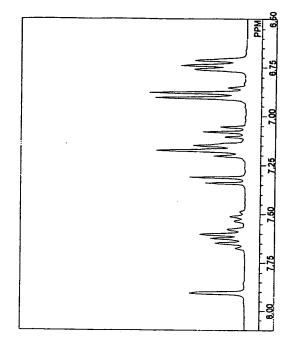
[図3]



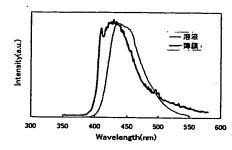
[図4]



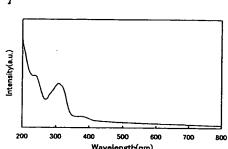




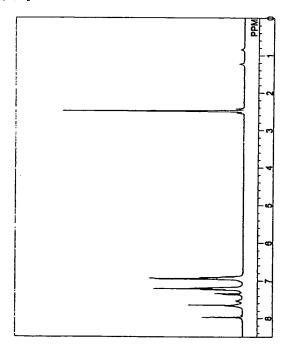
[図6]



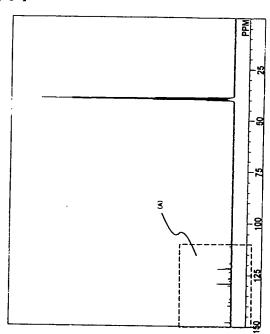
[図7]



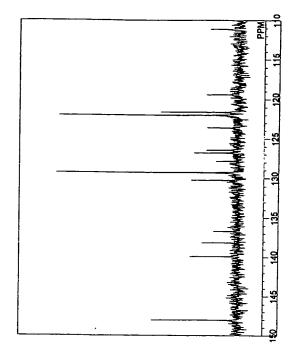
[図8]



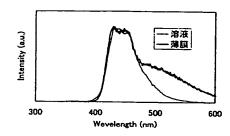
[図9]



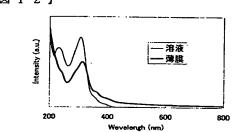




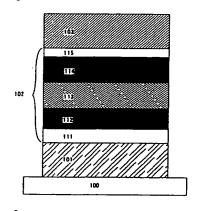
[図11]



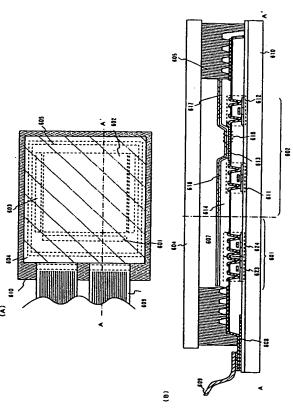
[図12]



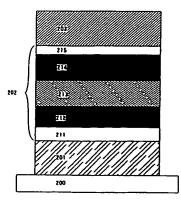
【図13】



【図15】

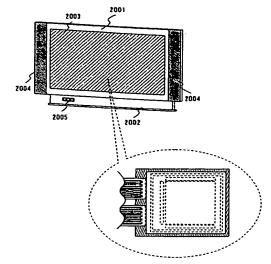


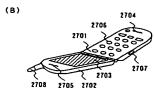
[図14]



[図16]

(A)





フロントページの続き

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB11 DB03 4C204 BB05 BB09 CB25 DB01 EB01 FB01 FB03 FB08 FB29 GB32